

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/71665 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, 3/20, 3/34

(72) Erfinder: MEINE, Georg; Hofstadt 4, D-40822 Mettmann (DE). KATOWICZ, Ryszard; Am Falder 22, D-40589 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04150

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2000 (10.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 22 824.8 19. Mai 1999 (19.05.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ACIDIC, AQUEOUS, MULTI-PHASE CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: SAURES WÄSSRIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous, liquid, multi-phase cleaning agent which contains surfactants and has at least two continuous phases. Said cleaning agent has at least one lower aqueous phase I and an upper aqueous phase II which is immiscible with this phase, can be converted temporarily into an emulsion by shaking and contains at least one acid. In the form of a temporary emulsion, said cleaning agent has a pH value of less than 7. It can be used for cleaning hard surfaces. The cleaning agent can be produced by direct agitation of its raw materials, by subsequent thorough mixing and by final standing of the agent to separate the temporary emulsion.

(57) Zusammenfassung: Ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist, sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das mindestens eine Säure enthält und in Form der temporären Emulsion einen pH-Wert von weniger als 7 aufweist, läßt sich zur Reinigung harter Oberflächen verwenden und durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen.

"Saures wäßriges mehrphasiges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft saure wäßrige mehrphasige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen einsetzbar sind, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur
5 Reinigung harter Oberflächen.

Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wäßrige Flüssigprodukte dar, die 1 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z.B. Citrate, Gluconate, Soda, Poly-
10 carboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z.B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u.a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Zur Anwendung im sanitären Bereich als sogenannte Badreiniger sind solche Reinigungsmittel dagegen durch Zusatz von Säuren oft sauer eingestellt, um Kalk und Wasserflecken besser entfernen zu können.
15 Die Verwendung erfolgt meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

Derartige wäßrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verlo-
20 ren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen bedarf es der alternativen Formulierung von Mitteln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

25 Die europäische Patentanmeldung 116 422 beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körper-shampoo mit zwei wäßrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammen-

setzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein. Als Tenside können anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside enthalten sein, wobei bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

- 15 Aus den deutschen Offenlegungsschriften 195 01 184, '187 und '188 (Henkel KGaA) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase auf Silikonöl oder Paraffinöl basiert, und durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leistungsstarke und lagerstabile Mittel zur
 20 Reinigung harter Oberflächen, insbesondere im sanitären Bereich, in definierter inhomogener, leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II
 25 aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das mindestens eine Säure enthält und in Form der temporären Emulsion einen pH-Wert von weniger als 7 aufweist.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen.

- 30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

Weiterhin ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – der Einsatz eines Salzes ebenso möglich wie der Einsatz des korrespondierenden Säure/Base-Paares des Salzes, der erst *in situ* unter Neutralisation das Salz bzw. dessen Lösung ergibt, auch wenn die jeweilige Alternative in der vorliegenden Lehre nicht immer explizit formuliert wird. In diesem Sinne stellen beispielsweise Kaliumcitrat und die Kombination Citronensäure/Kaliumhydroxid oder Kaliumalkylbenzolsulfonat und die Kombination Alkylbenzolsulfonsäure/Kaliumhydroxid gleichwertige Alternativen dar.

Kann schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine bestimmte Komponente zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden, so wird ihr Einsatz nachfolgend gegebenenfalls bewußt wiederholt beschrieben. Dies gilt beispielsweise für Citronensäure, die sowohl als Säure zur pH-Einstellung wie auch als Phasentrennhilfsmittel und Builder eingesetzt werden, sowie für die anionaktiven Sulfonsäuren, die ebenfalls als Säuren und zudem als anionische Tenside wirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch ein hohes Reinigungsvermögen bei verdünnter wie unverdünnter Anwendung – sowohl im Bad- als auch im Küchenbereich – aus. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Weiterhin ermöglichen die Mittel die stabile Einarbeitung von Komponenten, die in einphasigen wäßrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsmitteln, Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren stabil eingearbeitet werden können. Zudem kann die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen die chemische Stabilität des Mittels fördern.

pH-Wert

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel beträgt üblicherweise 1 bis 6,5, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2,5 bis 5,5, besonders bevorzugt 3 bis 5, äußerst bevorzugt 3,5 bis 4,5.

Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes enthalten die Mittel mindestens eine Säure. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di- sowie -Tricarbonsäuren und -Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hy-

droxygruppen, z.B. Citronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆₋₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z.B. das unter dem Handelsnamen *Sokalan® DCS* von der Fa. BASF erhältliche Bernsteinsäure-Glutarsäure-Adipinsäure-Gemisch.

- 5 Gegebenenfalls können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhydroxide und -carbonate sowie Ammoniak, vorzugsweise Natrium- und Kaliumhydroxid, wobei Kaliumhydroxid besonders bevorzugt ist.

Anionaktive Sulfonsäuren im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Sulfonsäuren der
10 Formel R-SO₃H, die einen teilweise bzw. vollständig geradkettigen und/oder verzweigten und/oder cyclischen sowie teilweise bzw. vollständig gesättigten und/oder ungesättigten und/oder aromatischen C₆₋₃₂-Kohlenwasserstoffrest R tragen, beispielsweise C₆₋₂₂-Alkansulfonsäuren, C₆₋₂₂- α -Olefinsulfonsäuren und C₁₋₂₂-Alkyl-C₆₋₁₀-arensulfonsäuren wie C₁₋₂₂-Alkylbenzolsulfonsäuren oder C₁₋₂₂-Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, vorzugsweise li-
15 neare C₈₋₁₆-Alkylbenzolsulfonsäuren, insbesondere lineare C₁₀₋₁₄-Alkyl-, C₁₀₋₁₃-Alkyl- und C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäuren.

Besonders bevorzugte Säuren sind die Citronensäure, vorzugsweise eingesetzt in Form ihres Monohydrats Citronensäure-1H₂O, und die anionaktiven Sulfonsäuren sowie Kombinationen von Citronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, ins-
20 besondere mit Alkylarensulfonsäuren. Die Citronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-, Builder- und Phasentrennhilfsmitelegenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Säuren in einer zur Einstellung des gewünschten sauren pH-Werts ausreichenden, der Stärke und Molmasse der jewei-
25 ligen Säuren entsprechend zu wählenden Gewichtsmenge, die üblicherweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-%, liegt. Gegebenenfalls kann es – insbesondere wenn die Säure wie zuvor und auch noch nachfolgend beschrieben zugleich auch andere Funktionen erfüllt – vorteilhaft sein, mehr Säure als zur pH-Einstellung erforderlich einzusetzen. In diesem Fall enthält erfindungsgemäße Mittel
30 zusätzlich eine oder mehrere Alkalien.

Phasen

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispersens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65.

Hydrophobkomponenten

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Die Hydrophobkomponenten verbessern nicht

nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz, sondern wirken sich zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus. Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere linearer Dioctylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten. Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 14 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-%.

Phasentrennhilfsmittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind neben der Citronensäure bzw. den Citraten beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Solche Salze unterstützen als – die Ionenstärke erhöhende – starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzefekt. Hierbei hat sich Natriumchlorid als besonders wirksam erwiesen, während Natriumsulfat und insbesondere Magnesiumsulfat weniger phasentrennend wirken. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen

auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

Anionische Tenside

Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C_6 - C_{22} -Alkylsulfate, C_6 - C_{22} -Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkolether der Formel II, und/oder C_6 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, aber auch C_6 - C_{22} -Alkansulfonate, C_6 - C_{22} - α -Olefinsulfonate, sulfonierte C_6 - C_{22} -Fettsäuren, C_6 - C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate, Sulfobernsteinsäuremono- C_1 - C_{12} -Alkylester, C_6 - C_{22} -Alkylpolyglykoethercarboxylate, C_6 - C_{22} -N-Acyltauride, C_6 - C_{22} -N-Sarkosinate und C_6 - C_{22} -Alkylisethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfonsäure wird diese üblicherweise *in situ* mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, zu den vorgenannten Salzen neutralisiert. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

Beim Einsatz der besonders bevorzugten Alkylbenzolsulfonsäuren kann es, insbesondere bei einem hohen Gehalt an Natriumchlorid und/oder bei der pH-Einstellung mit Natriumhydroxid, zu Trübungen im Bereich der Grenzschicht zwischen den Phasen I und II kommen. Diesem Problem wirkt bereits erfindungsgemäß Citronensäure bzw. Citrat entgegen. Eine weitere Verbesserung tritt jedoch bei der Neutralisation der Alkylbenzolsulfonsäure mit Kaliumhydroxid ein, das sich diesbezüglich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit der Phasen und die Schärfe sowie Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Wegen ihrer schaumdämpfenden und verdickenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C_6 - C_{22} -Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Nichtionische Tenside

Geeignete Niotenside sind beispielsweise C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobernsteinsäuredi- C_1 - C_{12} -Alky-
ester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten
5 nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis
30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, äußerst
bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether stellen bevorzugte be-
kannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II,
10 $R^1O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^1 für einen linearen
oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffato-
men, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether der Formel II kann man durch Anlagerung von
Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, er-
halten. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel II, in der R^1 für einen Alkylrest
15 mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevor-
zugte Vertreter sind beispielsweise C_{10} - C_{14} -Fettalkohol+1PO+6EO-ether ($p = 1$, $e = 6$)
und C_{12} - C_{18} -Fettalkohol+7EO-ether ($p = 0$, $e = 7$) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt
20 werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel II verethert ist.
Die endgruppenverschlossenen C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether können nach ein-
schlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugs-
weise werden C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalo-
geniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind
25 Mischether der Formel II, in der R^1 für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise
 $C_{12/14}$ -Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe ver-
schlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel III,
 $R^2O[G]_x$, in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten
30 Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zucker-
rest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen

bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadolelalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Amphotere Tenside

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^3)(R^4)(R^5)N^+CH_2COO^-$, in der R^3 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^4 sowie R^5 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{22} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Kationische Tenside

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^6)(R^7)(R^8)(R^9)N^+ X^-$, in der R^6 bis R^9 für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzketige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C_6 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate, C_6 - C_{22} -Alkylsulfate und/oder C_6 - C_{22} -Alkylethersulfate neben C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C_6 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate neben C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolethern.

Builder

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumcitrat, -gluconat, und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate, beispielsweise Natriumhexametaphosphat

wie etwa eine Mischung kondensierter Orthophosphate der Formel I, in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%. Die Buildersalze wirken hierbei
5 zusätzlich als Phasentrennhilfsmittel.

Ein bevorzugte Builder ist Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat, äußerst bevorzugt Kaliumcitrat.

- 10 Ein besonders bevorzugter alkalischer Builder ist Kaliumhydroxid, da es sich besonders positiv auf die Phasentrennung, die Klarheit und Farbbrillanz der Phasen sowie die Schärfe und Trübungsarmut bzw. -freiheit der Phasengrenzschicht auswirkt.

Soll der Builder zudem als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, z.B. Soda, bevorzugt.

15 Viskosität

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels beträgt bei 20 °C vorzugsweise 5 bis 1.000 mPa·s, insbesondere 10 bis 500 mPa·s, besonders bevorzugt 10 bis 200 mPa·s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. *Brookfield* vom Typ *LVT* oder *LVDV-II+* mit *Small Sample Adapter* bei einer Drehzahl von 30 min⁻¹, wobei die als Meß-
20 körper verwendete Spindel nach *Brookfield* so zu wählen ist, daß das Drehmoment in einem günstigen Bereich liegt und der Meßbereich nicht überschritten wird. In diesem Rahmen wird Spindel 31 bevorzugt und – falls bei Viskositäten oberhalb von etwa 240 mPa·s erforderlich – vorzugsweise auf Spindel 25 zurückgegriffen.

Verdickungsmittel

- 25 Zur Einstellung der Viskosität kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Verdickungsmittel sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johan-
30 nisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte

Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganisch Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (*INCI*-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toilet, and Fragrance Association (CTFA)*: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich, z.B. *Carbopol*[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere:

(i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol*[®] ETD 2623 und *Carbopol*[®] 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*[®] AQUA 30 (früher *Carbopol*[®] EX 473).

Bevorzugte Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder

Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol*[®] erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*[®] RD (Readily Dispersable).

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Parfüm und Duftstoffe, Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Bevorzugte Hilfs- und Zusatzstoffe sind Parfüm und Duftstoffe sowie Farbstoffe, da die Parfüm und Duftstoffe neben der Duftwirkung in der Regel auch die Phasentrennung unterstützen, während durch den Zusatz von Farbstoffen die Phasen unterschiedlich angefärbt werden können, was die visuelle Wahrnehmung der getrennten Phasen wie auch Verfolgung der Emulsionsbildung bzw. -auftrennung erleichtert, und so die Handhabung des Mittels noch leichter gestaltet wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden.

Die reversible Phasentrennung wird durch das komplexe Zusammenspiel einer Reihe von Komponenten verursacht und in ihrer Charakteristik bestimmt. Das vorhandene Tensid kann zusammen mit der Säure bereits zur erfindungsgemäßen Phasentrennung führen. Gegebenenfalls bewirkt erst der zusätzliche Einsatz von Hydrophobkomponente, Builder und/oder Parfüm die Phasentrennung. Andernfalls ist der Einsatz von Phasentrennhilfsmittel erforderlich.

Beispiele

Das erfindungsgemäße Mittel E1 wurde wie zuvor beschrieben hergestellt. In Tabelle 1 ist seine Zusammensetzung in Gew.-%, sein pH-Wert und außerdem das quantifizierte Volumenverhältnis der unteren Phase I zur oberen Phase II wiedergegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1
C ₁₀₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	4
C ₁₂₋₂₂ -Fettalkohol+7EO-ether	2
Citronensäure·1H ₂ O	12,7
Kaliumhydroxid	6,6
Dioctylether	5
Xanthan, transparent (<i>Keltrol</i> ® T)	0,3
Parfüm	0,7
Wasser	ad 100
pH-Wert	4
Volumenverhältnis Phase I : Phase II	60:40

Das Mittel zeigte also zwei kontinuierliche Phasen, die beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion bildeten. Auch nach mehrfachem Schütteln bildeten sich beim Stehenlassen wieder getrennte Phasen aus.

Die Lagerstabilität wurde geprüft, indem das Mittel nach vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur von 20 °C, bei erhöhter Temperatur von 40 °C bzw. in der Kälte bei einer Temperaturen von 5 °C beurteilt wurde. Das Mittel zeigte – unabhängig von der Lagertemperatur – keine visuell wahrnehmbare Veränderung, insbesondere ließ sich das Mittel nach wie vor durch Schütteln reversibel in die temporäre Emulsion überführen.

Das Mittel wurde von Testpersonen als optisch ansprechend und einfach handhabbar beurteilt und erzielte sowohl im Badbereich wie auch im Küchenbereich – in unverdünnter wie in verdünnter Form – gute Reinigungsergebnisse, insbesondere bei der Entfernung von Kalk- und Wasserflecken sowie fetthaltigen Verschmutzungen in Form der im Anschluß an ein Vollbad in der Badewanne nach dem Ablassen des Badewassers zu-

rückbleibenden Schmutzränder und des in der Küche durch die Zubereitung fett- bzw. ölhaltiger Speisen verursachten Schmutzes.

Patentansprüche

1. Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** es mindestens eine Säure enthält und in Form der temporären Emulsion einen pH-Wert von weniger als 7 aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** es mindestens eine anorganische Säure, beispielsweise eine Mineralsäure, oder eine organische Säure, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di- sowie -Tricarbonsäure oder -hydroxycarbonsäure mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, Amidoschwefelsäure, C₈₋₂₂-Fettsäure oder anionaktive Sulfonsäure, oder eine ihrer Mischungen enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** es Citronensäure und/oder eine oder mehrere anionaktive Sulfonsäuren, insbesondere Alkylarensulfonsäuren, enthält.
4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** es als anionaktive Sulfonsäuren C₁₋₂₂-Alkyl-C₆₋₁₀-arensulfonsäuren, vorzugsweise C₁₋₂₂-Alkylbenzolsulfonsäuren oder C₁₋₂₂-Alkylnaphthalinsulfonsäuren, insbesondere lineare C₈₋₁₆-Alkylbenzolsulfonsäuren, besonders bevorzugt lineare C₁₀₋₁₄-Alkyl-, C₁₀₋₁₃-Alkyl- oder C₁₂-Alkylbenzolsulfonsäuren, enthält.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** es zusätzlich ein oder mehrere Alkalien, insbesondere Kaliumhydroxid, enthält.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens enthalten.

8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich Hydrophobkomponenten aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, etherische Öle, insbesondere Limonen und Pine Oil, und deren Mischungen, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten, enthält.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzliches Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen, enthält.
13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** anionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₆-C₂₂-Alkylsulfate, der C₆-C₂₂-Alkylethersulfate und C₆-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate und deren Mischungen, enthält.
14. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein anionisches Tensid in Form seines Kaliumsalzes enthält.**
15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** nichtionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen, enthält.

16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** anionisches und nichtionisches Tensid, vorzugsweise C_6 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate, C_6 - C_{22} -Alkylsulfate und/oder C_6 - C_{22} -Alkylethersulfate neben C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C_6 - C_{22} -Alkylbenzolsulfonate neben C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolethern, enthält.
17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** ein oder mehrere kationische Tenside enthält.
18. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** zusätzlich Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, enthält.
19. Mittel nach dem vorstehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, daß es** Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat, äußerst bevorzugt Kaliumcitrat, enthält.
20. Mittel nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß es** als einen zusätzlichen Builder Kaliumhydroxid enthält.
21. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.
22. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Reinigung harter Oberflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. National Application No

EP 00/04150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 247 189 A (UNILEVER) 22 September 1971 (1971-09-22)	1-3, 10, 12, 13, 15-19, 21
A	the whole document	5, 14
X	EP 0 116 422 A (RECKITT & COLMAN PROD LTD) 22 August 1984 (1984-08-22) cited in the application	1, 2, 13, 21
A	page 1, line 2-7 page 4, line 27 -page 6, line 22 examples 1-9 claims 1, 2, 8	5, 10, 17, 18
P, X	DE 198 49 247 A (BENCKISER N V) 27 April 2000 (2000-04-27)	1, 2, 10, 12, 15, 17, 22
A	the whole document	3, 5, 18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2000

Date of mailing of the international search report

23/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bertran Nadal, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

EP 00/04150

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA) 23 September 1999 (1999-09-23) the whole document ---	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 4, 27 July 1987 (1987-07-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25178e, LION CORP: "Double-layer liquid detergent compositions" page 106; XP002123618 abstract & JP 61 296099 A (LION CORP) 26 December 1986 (1986-12-26) -----	1, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. International Application No

PCT/EP 00/04150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1247189	A	22-09-1971	AT 291410 B	15-06-1971
			BE 726198 A	27-06-1969
			CH 507362 A	15-05-1971
			DE 1816927 A	17-07-1969
			ES 361881 A	01-12-1970
			FR 1604313 A	11-10-1971
			LU 55174 A	08-08-1969
			NL 6818495 A	01-07-1969
			SE 374133 B	24-02-1975
EP 0116422	A	22-08-1984	AT 33347 T	15-04-1988
			AU 554235 B	14-08-1986
			AU 2381184 A	09-08-1984
			DE 3470282 D	11-05-1988
			DK 47284 A,B,	04-08-1984
			FI 840424 A,B,	04-08-1984
			GB 2134916 A,B	22-08-1984
			IE 56717 B	20-11-1991
			NO 840379 A,B,	06-08-1984
			NZ 206873 A	20-02-1987
			ZA 8400449 A	26-09-1984
DE 19849247	A	27-04-2000	WO 0024852 A	04-05-2000
DE 19811386	A	23-09-1999	WO 9947635 A	23-09-1999
JP 61296099	A	26-12-1986	JP 1931452 C	12-05-1995
			JP 6055958 B	27-07-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 247 189 A (UNILEVER) 22. September 1971 (1971-09-22)	1-3, 10, 12, 13, 15-19, 21
A	das ganze Dokument	5, 14
X	EP 0 116 422 A (RECKITT & COLMAN PROD LTD) 22. August 1984 (1984-08-22) in der Anmeldung erwähnt	1, 2, 13, 21
A	Seite 1, Zeile 2-7 Seite 4, Zeile 27 -Seite 6, Zeile 22 Beispiele 1-9 Ansprüche 1, 2, 8	5, 10, 17, 18
P, X	DE 198 49 247 A (BENCKISER N V) 27. April 2000 (2000-04-27)	1, 2, 10, 12, 15, 17, 22
A	das ganze Dokument	3, 5, 18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertran Nadal, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICHE ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA) 23. September 1999 (1999-09-23) das ganze Dokument ----	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 4, 27. Juli 1987 (1987-07-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25178e, LION CORP: "Double-layer liquid detergent compositions" Seite 106; XP002123618 Zusammenfassung & JP 61 296099 A (LION CORP) 26. Dezember 1986 (1986-12-26) -----	1,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 00/04150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1247189 A	22-09-1971	AT 291410 B BE 726198 A CH 507362 A DE 1816927 A ES 361881 A FR 1604313 A LU 55174 A NL 6818495 A SE 374133 B	15-06-1971 27-06-1969 15-05-1971 17-07-1969 01-12-1970 11-10-1971 08-08-1969 01-07-1969 24-02-1975
EP 0116422 A	22-08-1984	AT 33347 T AU 554235 B AU 2381184 A DE 3470282 D DK 47284 A,B, FI 840424 A,B, GB 2134916 A,B IE 56717 B NO 840379 A,B, NZ 206873 A ZA 8400449 A	15-04-1988 14-08-1986 09-08-1984 11-05-1988 04-08-1984 04-08-1984 22-08-1984 20-11-1991 06-08-1984 20-02-1987 26-09-1984
DE 19849247 A	27-04-2000	WO 0024852 A	04-05-2000
DE 19811386 A	23-09-1999	WO 9947635 A	23-09-1999
JP 61296099 A	26-12-1986	JP 1931452 C JP 6055958 B	12-05-1995 27-07-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.